

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 621.791: 621.793.72

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по науке  
\_\_\_\_\_ Кружаев В.В.  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2013

## ОТЧЕТ

### О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.1.2.2.3 Плана реализации мероприятий Программы развития  
УрФУ на 2013 год

#### ПО ТЕМЕ:

Разработка порошковых проволок для дуговой металлизации аморфных /  
наноструктурных покрытий, стойких к газовой коррозии и газоабразивному износу

(Заключительный)

Зав.кафедрой

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

\_\_\_\_\_

Научный руководитель

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

\_\_\_\_\_

Исполнитель

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

\_\_\_\_\_

Екатеринбург 2013

## Реферат

Невежин С.В., Nevezhin S.V.

Разработаны порошковые проволоки (ПП), предназначенные для нанесения аморфных / наноструктурных покрытий (А/НП) методом дуговой металлизации (ДМ). Жаростойкость А/НП изучалась весовым методом при температуре 700°C. Микроструктура А/НП изучалась методами рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии. А/НП, полученные при ДМ разработанных ПП имеют жаростойкость одного уровня с аустенитными сталями, такими как 1X18H12T и X23H18 и на порядок выше, чем у перлитных и мартенситно-ферритных сталей, таких как 12X1МФ и 1X12Б2МФ, широко используемых в котлостроении.

According to our modeling of oxygen input into particles at arc spraying (AS) a cored wire (CW) for spraying of amorphous nanostructured coatings was developed. The oxidation behavior of AS coatings from this wire was studied in air under atmospheric pressure at 700°C. Influence of B, Si and Al was studied by means of mass-change measurements, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Heat resistance of developed coatings was compared with austenitic steels like Tempaloy A-1 and TP 310 ASME SA312 and with ferritic steels like T11 and T122 ASME A213 which are widely used as boiler's materials

Ключевые слова: дуговая металлизация, порошковая проволока, моделирование, система легирования, аморфное наноструктурное покрытие, стойкость против газовой коррозии и абразивного износа, повышение ресурса эксплуатации оборудования.

Разработка порошковых проволок для дуговой металлизации аморфных / наноструктурных покрытий, стойких к газовой коррозии и газоабразивному износу. Development of Core Wires for Arc Spraying of Amorphous Nanostructured Coatings, resistant for Corrosion and Wear.

## **Содержание**

Обозначения и сокращения	4
Введение	5
Основная часть	7
Заключение	17
Список использованных источников	18
Приложения	21

## **Обозначения и сокращения**

АДМ - активированная дуговая металлизация  
ДМ - дуговая металлизация  
А/НП - аморфные / наноструктурные покрытия  
ПП - порошковая проволока  
СП - сплошная проволока  
ТЭС - тепловые электростанции  
ТЭ - топочные экраны  
П - пароперегреватели  
Н - наплавка  
ГТН - газотермическое напыление

## Введение

В современной энергетике актуальны проблемы газовой коррозии и абразивного износа поверхностей нагрева паровых котлов тепловых электростанций (ТЭС). Так затраты на ремонт оборудования ТЭС, работающих на угле, составляют в среднем 70 млн. руб./год на блок мощностью 500 МВт [1]. Это обусловлено тем, что узлы оборудования ТЭС эксплуатируются при температурах до 700°C и контактируют с агрессивными фракциями летучей золы, движущимися с высокой скоростью в дымовых газах [2]. Использование низкокачественных топлив в данных условиях эксплуатации приводит к внеплановому отказу узлов [3, 4], таких как трубы топочных экранов (ТЭ) и пароперегревателей (П) [5, 6] из-за газовой коррозии и абразивного износа [7].

Для защиты от газовой коррозии и износа труб ТЭ и П как альтернатива замене этих узлов, применяются наплавка (Н) и нанесение защитных покрытий методами газотермического напыления (ГТН), в частности методом дуговой металлизации (ДМ). При этом стоимость и время проведения работ при Н выше по сравнению с ДМ в 3-5 раз [8].

При ДМ скорость охлаждения капель металла составляет ( $10^3$ - $10^5$ ) К/с [9], что обусловлено малым размером капель, и тем, что каждая капля попадает на уже остывшие до затвердевания частицы предыдущего слоя покрытия [10], [11], [12]. В результате за счет высокой скорости охлаждения капли жидкого металла не кристаллизуются при переохлаждении ниже температуры кристаллизации, а затвердевают при температуре стеклования в стеклообразном, аморфном состоянии [13], образуя аморфное покрытие.

В аморфных покрытиях отсутствуют такие дефекты как границы зерен и дислокации, характерные для кристаллических металлических материалов [14]. Более того, в аморфных покрытиях, полученных закалкой из жидкого состояния, вследствие высоких скоростей охлаждения при дуговой металлизации отсутствуют дефекты химической неоднородности присущие кристаллическим металлическим материалам, такие как ликвации, включения, сегрегации [15]. Химическая однородность аморфных наноструктурных покрытий обуславливает их более высокую, в 5-10 раз, коррозионную стойкость в сравнении с кристаллическими металлическими материалами [16], [17], [18]. Кроме того, за счет высокой твердости и пластичности аморфных покрытий их износостойкость в 2-5 раз выше в сравнении с кристаллическими металлическими материалами [19], [20], [21].

Опыт развитых стран показывает, что применение порошковых проволок (ПП) для дуговой металлизации (ДМ) позволяет наиболее просто получить аморфные покрытия сложной системы легирования [22], [23], что необходимо для защиты от комплексных воздействий, как в случае газовой коррозии и абразивного износа труб топочных экранов и пароперегревателей тепловых электростанций (ТЭС).

Анализ зарубежных публикаций говорит о возможности повышения коррозионной и износостойкости указанных узлов оборудования за счет применения аморфных наноструктурных покрытий в 2-4 раза при его повышении в ряде случаев в 5-7 раз [24], [25], [26].

Кроме того, специфика узлов и характера работы оборудования ТЭС, а именно сложная форма, большие габариты и масса, высокие ежедневные убытки от ремонтных простоев, определяют необходимость проведения работ по антикоррозионной защите в монтажных условиях в минимальные сроки. Выполнение данных требований обеспечивается при использовании высокопроизводительного мобильного оборудования ДМ [27].

Но в России не производятся ПП для металлизации аморфных покрытий, обеспечивающих защиту оборудования электроэнергетики от газовой коррозии и абразивного износа. С учетом указанных выше соображений необходима разработка

методики расчета шихты и технологии изготовления сложнолегированных ПП с высоким коэффициентом заполнения.

Кроме того, типовое оборудование для ДМ обеспечивает низкие скорости и температуры частиц, интенсивное выгорание легирующих элементов и насыщение распыляемого металла кислородом из атмосферы при использовании воздуха в качестве транспортирующего газа. Указанные недостатки приводят к высокой пористости, низкой адгезионной прочности покрытий, а также снижению концентрации легирующих элементов и избыточному содержанию оксидов в покрытии.

Разноплановость и сложный характер взаимосвязи параметров, определяющих возможность получения качественных покрытий, делают необходимым применение математического моделирования, позволяющего при минимальных затратах времени и средств произвести согласование технологических параметров процесса ДМ и распыляемого материала с параметрами процесса напыления для получения аморфных покрытий с требуемыми свойствами.

Цель работы: разработка ПП для ДМ аморфных/наноструктурных покрытий (А/НП), обеспечивающих повышение стойкости к газовой коррозии и абразивному износу при снижении затрат по проведению защитных работ.

Задачи работы:

1. Разработка модели окисления металла ПП при распылении ДМ, что позволит оценить условия перехода легирующих элементов в А/НП и повысить их стойкость против газовой коррозии и абразивного износа.
2. Разработка методики расчета шихты, технологии изготовления экономнолегированных ПП и технологии ДМ А/НП, что позволит снизить затраты на выполнение защитных работ.
3. Исследование структуры, механических и эксплуатационных свойств А/НП.

## Основная часть

Объектами исследования в рамках этапа выбраны сплошные и порошковые проволоки (СП и ПП соответственно) базовой системы легирования Fe-B, различных модификаций, для нанесения аморфных покрытий. В качестве способа нанесения аморфных покрытий рассматриваются процессы дуговой и активированной дуговой металлизации (ДМ и АДМ соответственно). АДМ представляет разновидность способа ДМ, где проволоки расплавляются в дуге, горящей между ним, и распыляются транспортирующим газом, а образующиеся частицы ускоряются и при попадании на поверхность формируют покрытие (Рисунок 1, приложение Г). Однако в отличие от типовой ДМ при АДМ в качестве транспортирующего газа используется не сжатый воздух, а продукты сгорания пропано-воздушной смеси [28].

В качестве метода исследования использовалось моделирование на основе нейронных сетей [29]. При этом для обучения нейронной сети использовался комплекс математических моделей, разработанных Бороненковым В.Н. и Коробовым Ю.С. [30-33], позволяющий рассчитать температуру нагрева ПП, температуры, скорости движения частиц и газа, а также описать кинетику поступления кислорода в жидкий распыляемый металл при ДМ.

Структурная схема модели, разработанной для решения поставленных в рамках этапа задач, представлена на Рисунке 2, приложение Г. Входные параметры модели (входы нейронной сети) разделены на две группы: технологические параметры металлизации и напыляемого материала. Технологические параметры металлизации включали в себя ток дуги  $I$ , А; напряжение дуги  $U$ , В; давление пропана  $P_{C3H8}$ , МПа (в случае АДМ, при ДМ отсутствует); дистанцию напыления  $S$ , мм. Параметры напыляемого материала (проволоки): тип - сплошная или порошковая; содержание легирующих элементов в массовых долях. Выходные параметры модели (выходы нейронной сети) также разделены на две группы: параметры процесса напыления и покрытия. Параметры процесса напыления включали в себя диаметр напыляемых частиц  $d_p$ , мкм; скорость частиц  $W_p$ , м/с; их температуру  $T_p$ , К; скорость транспортирующего газа  $W_g$ , м/с; температуру газа  $T_g$ , К; парциальное давление кислорода по дистанции напыления  $P_{O_2}$ , МПа. Параметры покрытия: степень окисления частиц фракции  $r_i$ , %; общая степень окисления  $R$ , %; содержание легирующих элементов в покрытии в массовых долях.

Степень окисления частиц в данной фракции  $r_i$ :

$$r_i = (m_o \cdot 100)(m_{Me} + m_{ш})^{-1} \quad (1)$$

Общая степень окисления  $R$  суммируется согласно распределению капель по массовой доле:

$$R = \left( \sum (r_i \cdot dm_i) \right) \cdot 100 \quad (2)$$

Нейросетевое моделирование позволяет при минимальных затратах времени и средств, произвести согласование технологических параметров процесса ДМ и распыляемого материала с параметрами процесса напыления для получения покрытий с требуемыми свойствами на основе идентификации нелинейных зависимостей между указанными параметрами по имеющимся данным. Широкое распространение указанный подход получил для процесса плазменного напыления: с помощью нейронных сетей моделируются зависимости между технологическими параметрами напыления и характеристиками частиц распыляемого материала (средним диаметром, скоростью, температурой частиц) и / или свойствами покрытия (профилем, пористостью, твердостью, фазовым составом) [34-39].

Для нейросетевого моделирования использовался программный пакет STATISTICA 6.1, позволяющий с помощью инструмента Intelligent Problem Solver производить обучение нейронных сетей различных типов и их сравнение, для выбора модели, наилучшим образом описывающей искомую зависимость. В качестве тестируемых

моделей были выбраны нейронные сети следующих типов: линейная (Linear Neural Networks), радиальная базисная (Radial Basis Function Neural Networks - RBF), многослойный перцептрон (Multilayer Perceptron Neural Networks - MLP), вероятностная (Probabilistic Neural Networks - PNN) и обобщенно-регрессионная (Generalized Regression Neural Network - GRNN).

Вычислительный эксперимент с использованием нейронных сетей был выполнен на основе изучения процессов движения, нагрева и поступления кислорода в капли металла при распылении СП и ПП базовой системы легирования  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ , различных модификаций методом ДМ и АДМ (Таблица 1, приложение В).

Интервал изменения входных (независимых) переменных соответствует типовому процессу ДМ [33]. Входные переменные до построения нейросетевой модели были подвергнуты процедурам масштабирования и шкалирования средствами программного пакета STATISTICA 6.1.

Целью эксперимента было построение нейросетевой модели процесса окисления покрытия при распылении СП и ПП методом ДМ и АДМ на основе обучающих данных, которая позволит разработать систему легирования ПП и определить технологические параметры металлизации для получения качественных жаростойких покрытий.

Для достижения указанной цели строились две нейронные сети: входами первой из них служили технологические параметры металлизации и параметры напыляемого материала, выходами - параметры процесса напыления; входами второй - технологические параметры металлизации и параметры напыляемого материала, а выходами - параметры покрытия.

Обучение сетей производилось методом обратного распространения (Back pass of error) (Приложение Б). Для обучения все множество наблюдений было разбито на обучающее, контрольное и тестовое подмножества (Training, Selection, Test Set). На обучающем подмножестве происходило непосредственно обучение сети. На контрольном подмножестве оценивалась способности сети к обобщению данных, на которых она не обучалась (процедура Кросс - проверки (Cross-checking)). На тестовом подмножестве производилось сравнение альтернативных сетей.

Обученные нейронные сети описывались основными показателями - тип сети (Profile), производительность сети на обучающем, контрольном, тестовом подмножестве (Train, Select, Test Performance) и ошибка на соответствующих подмножествах (Train, Select, Test Error) (Таблица 2, приложение В). Выбор наилучшей нейросетевой модели осуществлялся по критерию минимума ошибки на выходе сети и максимума её производительности.

Первая посроенная нейронная сеть - четырехслойный перцептрон (Multilayer Perceptron) с 13 нейронами на первом скрытом слое и 12 нейронами на втором скрытом слое. Вторая посроенная нейронная сеть - четырехслойный перцептрон с 12 нейронами на первом скрытом слое и 9 нейронами на втором скрытом слое. Указанные сети последовательно соединялись, формируя третью, с целью выявления влияния технологических параметров металлизации и напыляемого материала на параметры покрытия. На Рисунке 3, приложение Г, показана иллюстрация полученных нейронных сетей (Network Illustration).

Под производительностью сети в задаче регрессии понимается отношение стандартного отклонения ошибок сети к стандартному отклонению исходных данных (Standart Deviation SD - ratio). Для построенных сетей данное отношение существенно меньше единицы, что говорит о высоком качестве регрессионной модели, причем разброс значений производительности на каждом из подмножеств минимален (Таблица 3, приложение В). Ошибка сетей также мала на всех трех подмножествах, что свидетельствует о высоком качестве работы сети при решении задачи регрессии.

Достижение цели исследования подтверждается описательными статистиками (приложение А) работы нейронных сетей (Таблица 4, приложение В). Значение среднего



ошибки близко к нулю, а стандартное отклонение ошибки прогноза существенно меньше стандартного отклонения обучающих данных, таким образом сети работают значительно лучше, чем простая оценка по среднему. Отношение стандартного отклонения ошибки прогноза к стандартному отклонению обучающих данных меньше единицы, что демонстрирует высокую производительность сетей при решении задачи регрессии [40].

Первая построенная нейронная сеть использовалась для оценки степени окисления капель металла при распылении проволок в зависимости от технологических параметров металлизации и напыляемого материала, а также скорости и температуры частиц. Вторая построенная нейронная сеть использовалась для оценки степени окисления покрытия при напылении в зависимости от технологических параметров металлизации и напыляемого материала, а также содержания легирующих элементов в покрытии.

Степень окисления частиц крайних фракций 10 мкм и 237,5 мкм, при АДМ СП Р5, базовой системы легирования  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ , и при давлении пропана  $P_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,40$  МПа (коэффициент избытка окислителя  $\alpha_{\text{ок}}=0,8$ ) ниже, чем при АДМ СП Р5 и при давлении пропана  $P_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,36$  МПа (коэффициент избытка окислителя  $\alpha_{\text{ок}}=1,2$ ) в 1,50 и в 1,68 раза на дистанции  $S=125$  мм, при токе дуги  $I=180$  А и напряжении дуги  $U=28$  В. При этом достигается снижение парциального давления кислорода  $P_{\text{O}_2}$  в зоне горения дуги с 0,09 до 0,035 МПа, т.е. в 2,57 раза и создается восстановительная атмосфера, препятствующая окислению частиц. По аналогичной причине степень окисления частиц крайних фракций 10 мкм и 237,5 мкм, при АДМ СП Р5 и при давлении пропана  $P_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,40$  МПа ниже, чем при ДМ СП Р5 на дистанции  $S=125$  мм, при токе дуги  $I=180$  А и напряжении дуги  $U=28$  В в 1,96 и 2,38 раза. В этом случае достигается снижение парциального давления кислорода  $P_{\text{O}_2}$  в зоне горения дуги с 0,21 до 0,035 МПа, т.е. в 6 раз.

Для этих же параметров, но на дистанции напыления  $S=75$  мм степень окисления частиц крайних фракций 10 мкм и 237,5 мкм при АДМ СП Р5 ниже, чем на дистанции напыления  $S=125$  мм в 1,14 и в 1,03 раза за счет меньшей длительности пребывания частиц в струе газа, содержащего кислород. Для этих же параметров при увеличении тока дуги до  $I=260$  А и напряжения дуги до  $U=40$  В степень окисления частиц крайних фракций 10 мкм и 237,5 мкм при АДМ СП Р5 на дистанции напыления  $S=75$  мм увеличивается в 1,15 и 1,26 раза из-за снижения коэффициента использования металла и выгорания легирующих элементов.

Степень окисления частиц крайних фракций 10 мкм и 237,5 мкм, при АДМ ПП Р5Х10С3И и при давлении пропана  $P_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,40$  МПа, при токе дуги  $I=180$  А и напряжении дуги  $U=28$  В на дистанции  $S=75$  мм ниже, чем при АДМ СП Р5 на тех же параметрах лишь на 5,56% и 2,42%. Однако если сравнивать степень окисления частиц крайних фракций 10 мкм и 237,5 мкм, при АДМ вновь разрабатываемых ПП Р5Х10Ю3И и 40Р5Х13И для этих же параметров, то она ниже, чем при АДМ СП Р5 на 9,72% и 4,35% и 15,28% и 6,76% соответственно.

Качественно различия в характере окисления частиц при ДМ и АДМ СП одинаковой системы легирования можно объяснить использованием различных транспортирующих газов. Использование в качестве транспортирующего газа в случае АДМ продуктов сгорания пропано-воздушной смеси обуславливает повышение исходной температуры газового потока в сравнении с ДМ в 6 раз в начале дистанции напыления. Повышение исходной температуры газового потока в случае АДМ в сравнении с ДМ в 6 раз обуславливает повышение скорости газового потока в сравнении с ДМ в 4 раза в начале дистанции напыления. Различия в кинетических и температурных характеристиках газового потока в случае АДМ определяют увеличение скоростей и температур частиц в сравнении с ДМ по окончании дистанции напыления и, соответственно, различия в формировании металлизационных покрытий.

На кривых характеризующих изменение степени окисления капель крайних фракций 10 мкм и 237,5 мкм по дистанции напыления при ДМ СП Р5 и при АДМ ПП

40P5X13И, давлении пропана  $P_{C3H8}=0,40$  МПа, токе дуги  $I=180$  А и напряжении дуги  $U=28$  В отчетливо видны перегибы соответствующие различным зонам: торцу электрода (~5 мм), зоне горения дуги (~10 мм), и полету капель по дистанции напыления (рисунок 4, приложение Д). Различия в наклоне кривых после перегибов отражают различный характер взаимодействия расплавленного металла и шлака в соответствующих зонах, определяемый скоростью и температурой капель и газа, удельной поверхностью металла, коэффициентами массопереноса в газе и металле [33].

Качественные различия в кинетических и температурных характеристиках частиц в случае АДМ по сравнению с ДМ проявляются при оценке содержания в покрытии легирующих элементов, таких как хром и алюминий, обуславливающих жаростойкость металлизационных покрытий. При АДМ ПП 40P5X13И на давлении пропана  $P_{C3H8}=0,40$  МПа, токе дуги  $I=180$  А и напряжении дуги  $U=28$  В на дистанции  $S=75$  мм содержание бора в покрытии выше по сравнению с ДМ СП Р5 в 1,35 раз, а степень окисления покрытия ниже в 2,58 раз.

Таким образом, данные нейросетевого моделирования помогли определить технологические параметры процесса металлизации и выбрать систему легирования проволоки, что необходимо для получения металлизационного покрытия требуемого состава с учетом выгорания легирующих элементов.

Нейросетевая модель использовалась для оптимизации отклика (Response Optimization) зависимой переменной (степень окисления  $r$  капель) с помощью модуля Добычи данных (Data Mining) симплекс методом, по критерию минимального окисления капель металла указанного фракционного состава. Интервал изменения независимых переменных соответствует приведенному в Таблице 1, приложение В.

Согласно результатам симплекс-поиска степень окисления  $r$  капель принимает минимальное (оптимизированное) значение равное 2% при параметрах процесса АДМ и системе легирования ПП приведенных в Таблице 4, приложение В. При этом содержание бора и хрома в покрытии составит 4,75 и 12,36 масс. % соответственно, а степень окисления покрытия - 1,91%, т. е. будет обеспечено минимальное выгорание легирующих элементов и окисление металлизационного покрытия.

Необходимая система легирования может быть реализована в виде ПП, расчет состава шихты производился по разработанной в ходе поисковых работ методике [41] на 100 г расплавленного металла, при этом численные значения массовых процентов и массы элемента (компонента) равны между собой.

С учетом того, что легирующий элемент  $i$  вносится в расплавленный металл из легирующих компонентов шихты ПП  $j$ , его концентрацию можно определить по формуле:

$$[C_i]_{pm} = \sum_{j=1}^n Q_{ij} \cdot m_j / 100 \quad (3)$$

Концентрацию легирующего элемента в расплавленном металле также можно определить через заданный химический состав напыленного металла и коэффициент перехода соответствующего элемента из расплавленного металла в напыленный металл по формуле:

$$[C_i]_{pm} = \frac{[C_i]_{nm}}{K_i^{nep}} \quad (4)$$

где  $i$  - легирующий элемент;  $j$  - легирующий компонент;  $Q_{ij}$  - концентрация  $i$ -го элемента в  $j$ -ом компоненте, масс. %;  $[C_i]_{pm}$ ,  $[C_i]_{nm}$  - концентрация  $i$ -го элемента в расплавленном и напыленном металле, масс. %;  $K_i^{nep}$  - коэффициент перехода элемента;  $n$  - количество легирующих элементов;  $m_j$  - массы легирующих компонентов, г. Коэффициенты перехода легирующих элементов в металл при дуговых процессах [42] приведены в Таблице 5, приложение В.

Примем следующие коэффициенты перехода легирующих элементов в напыленный металл: для В -  $K_1^{nep}=0,9$ ; для Cr -  $K_2^{nep}=0,9$ ; для Si -  $K_3^{nep}=0,7$ ; для Al -  $K_4^{nep}=0,8$ ; для Y -  $K_5^{nep}=0,5$

Состав напыленного металла:

вариант №1 ПП 40P5X13И  $[B]_{nm}=[C_1]_{nm}=5\%$  масс,  $i=1$ ;  $[Cr]_{nm}=[C_2]_{nm}=13\%$  масс,  $i=2$ ;  $[Y]_{nm}=[C_5]_{nm}=0,5\%$  масс,  $i=5$

вариант №2 ПП P5X10C3И  $[B]_{nm}=[C_1]_{nm}=5\%$  масс,  $i=1$ ;  $[Cr]_{nm}=[C_2]_{nm}=10\%$  масс,  $i=2$ ;  $[Si]_{nm}=[C_3]_{nm}=3\%$  масс,  $i=3$ ;  $[Y]_{nm}=[C_5]_{nm}=0,5\%$  масс,  $i=5$

вариант №3 P5X10Ю3И  $[B]_{nm}=[C_1]_{nm}=5\%$  масс,  $i=1$ ;  $[Cr]_{nm}=[C_2]_{nm}=10\%$  масс,  $i=2$ ;  $[Al]_{nm}=[C_4]_{nm}=3\%$  масс,  $i=4$ ;  $[Y]_{nm}=[C_5]_{nm}=0,5\%$  масс,  $i=5$

Во всех вариантах основой напыленного металла является железо.

Для обеспечения требуемого химического состава напыленного металла необходимы следующие легирующие компоненты j:

$j_1$  - феррохромбор, ФХБ-1, ТУ-14-5-106, содержит В=19%, обозначим  $Q_{11}=19\%$ , Cr=43%, обозначим  $Q_{21}=43\%$ ;

$j_2$  - феррохром высокоуглеродистый ФХ800А, ГОСТ 4757, содержит Cr=65%, обозначим  $Q_{22}=65\%$ , Si=2%, обозначим  $Q_{32}=2\%$ ;

$j_3$  - ферросилиций, марка ФС75, ГОСТ 1415, содержит Si=80%, обозначим  $Q_{33}=80\%$ , Cr=0,2%, обозначим  $Q_{23}=0,2\%$ , Al=3%, обозначим  $Q_{43}=3\%$ .

$j_4$  - алюминиевый порошок, марка ПА4, ГОСТ 6058, содержит Al=99%, обозначим  $Q_{44}=99\%$

$j_5$  - алюмоиттрий АИ65, ТУ 1712-029-25087982-99, содержит Y=65%, обозначим  $Q_{55}=65\%$ , Al=35%, обозначим  $Q_{45}=35\%$ , Si=0,25%, обозначим  $Q_{35}=0,25\%$ .

Найдем концентрацию легирующих элементов в расплавленном металле:

вариант №1

$$[B]_{pm}=[C_1]_{pm}=\frac{[C_1]_{nm}}{K_1^{nep}}=\frac{5}{0,9}=5,56\% \text{ масс}; \quad [Cr]_{pm}=[C_2]_{pm}=\frac{[C_2]_{nm}}{K_2^{nep}}=\frac{13}{0,9}=14,44\% \text{ масс};$$

$$[Y]_{pm}=[C_5]_{pm}=\frac{[C_5]_{nm}}{K_5^{nep}}=\frac{0,5}{0,5}=1\% \text{ масс}$$

вариант №2

$$[B]_{pm}=[C_1]_{pm}=\frac{[C_1]_{nm}}{K_1^{nep}}=\frac{5}{0,9}=5,56\% \text{ масс}; \quad [Cr]_{pm}=[C_2]_{pm}=\frac{[C_2]_{nm}}{K_2^{nep}}=\frac{10}{0,9}=11,11\% \text{ масс};$$

$$[Si]_{pm}=[C_3]_{pm}=\frac{[C_3]_{nm}}{K_3^{nep}}=\frac{3}{0,7}=4,29\% \text{ масс}; \quad [Y]_{pm}=[C_5]_{pm}=\frac{[C_5]_{nm}}{K_5^{nep}}=\frac{0,5}{0,5}=1\% \text{ масс}$$

вариант №3

$$[B]_{pm}=[C_1]_{pm}=\frac{[C_1]_{nm}}{K_1^{nep}}=\frac{5}{0,9}=5,56\% \text{ масс}; \quad [Cr]_{pm}=[C_2]_{pm}=\frac{[C_2]_{nm}}{K_2^{nep}}=\frac{10}{0,9}=11,11\% \text{ масс};$$

$$[Al]_{pm}=[C_4]_{pm}=\frac{[C_4]_{nm}}{K_4^{nep}}=\frac{3}{0,8}=3,75\% \text{ масс}; \quad [Y]_{pm}=[C_5]_{pm}=\frac{[C_5]_{nm}}{K_5^{nep}}=\frac{0,5}{0,5}=1\% \text{ масс}$$

Для пяти легирующих компонентов и пяти легирующих элементов, таким образом, можно составить систему уравнений:

$$\begin{cases} [C_1]_{pm} = (Q_{11} \cdot m_1 + Q_{12} \cdot m_2 + Q_{13} \cdot m_3 + Q_{14} \cdot m_4) / 100 \\ [C_2]_{pm} = (Q_{21} \cdot m_1 + Q_{22} \cdot m_2 + Q_{23} \cdot m_3 + Q_{24} \cdot m_4) / 100 \\ [C_3]_{pm} = (Q_{31} \cdot m_1 + Q_{32} \cdot m_2 + Q_{33} \cdot m_3 + Q_{34} \cdot m_4) / 100 \\ [C_4]_{pm} = (Q_{41} \cdot m_1 + Q_{42} \cdot m_2 + Q_{43} \cdot m_3 + Q_{44} \cdot m_4) / 100 \end{cases}$$

Подставив в систему уравнений численные значения, можно найти массы легирующих компонентов.

вариант №1

$$\begin{cases} 5,56 = (19 \cdot X_1) / 100 \\ 14,44 = (43 \cdot X_1 + 65 \cdot X_2) / 100 \\ 1 = (65 X_5) / 100 \end{cases}$$

вариант №2

$$\begin{cases} 5,56 = (19 \cdot X_1) / 100 \\ 11,11 = (43 \cdot X_1 + 0,2 \cdot X_3) / 100 \\ 4,29 = (80 \cdot X_3 + 0,25 \cdot X_5) / 100 \\ 1 = (65 X_5) / 100 \end{cases}$$

вариант №3

$$\begin{cases} 5,56 = (19 \cdot X_1) / 100 \\ 11,11 = (43 \cdot X_1) / 100 \\ 3,75 = (99 \cdot X_4 + 35 \cdot X_5) / 100 \\ 1 = (65 X_5) / 100 \end{cases}$$

Решив систему уравнений находим:

вариант №1

$$X_1 = 29,24 \text{ г}; X_2 = 2,88 \text{ г}; X_5 = 1,54 \text{ г}$$

вариант №2

$$X_1 = 29,24 \text{ г}; X_3 = 5,35 \text{ г}; X_5 = 1,54 \text{ г}$$

вариант №3

$$X_1 = 29,24 \text{ г}; X_3 = 3,24 \text{ г}; X_5 = 1,54 \text{ г}$$

Масса шихты ПП определяется по формуле:

$$m_{ш} = \sum_{j=1}^n m_j \quad (5)$$

вариант №1

$$\sum_{j=1}^n m_j = 33,66 \text{ г}$$

вариант №2

$$\sum_{j=1}^n m_j = 36,13 \text{ г}$$

вариант №3

$$\sum_{j=1}^n m_j = 34,02 \text{ г}$$

Объем шихты, приходящейся на 100 г проволоки, определяется по насыпным массам компонентов по формуле:

$$V_{ш} = \sum_{j=1}^n \frac{m_j}{\gamma_j} \quad (6)$$

Примем насыпные массы и грануляцию легирующих компонентов [43]:

феррохромбора  $\gamma_1 = 2,80 \text{ г/см}^3$ , грануляция 0,16 мм; феррохрома  $\gamma_2 = 2,95 \text{ г/см}^3$ , грануляция 0,16 мм; ферросилиция  $\gamma_3 = 1,80 \text{ г/см}^3$ , грануляция 0,16 мм; алюминия  $\gamma_4 = 1,20 \text{ г/см}^3$ , грануляция 0,32 мм; алюмоиттрия  $\gamma_5 = 1,20 \text{ г/см}^3$ , грануляция 0,32 мм;

вариант №1

$$V_{ш} = \frac{29,24}{2,80} + \frac{2,88}{2,95} + \frac{1,54}{1,20} = 12,70 \text{ см}^3$$

вариант №1

$$V_{ш} = \frac{29,24}{2,80} + \frac{5,35}{1,80} + \frac{1,54}{1,20} = 14,70 \text{ см}^3$$

вариант №1

$$V_{ш} = \frac{29,24}{2,80} + \frac{3,24}{1,20} + \frac{1,54}{1,20} = 14,43 \text{ см}^3$$

Исходя из рассчитанного объема, занимаемого шихтой, определяется необходимый внутренний объем оболочки, достаточной для того, чтобы охватить рассчитанную шихту. Так как длина оболочки и шихты в порошковой проволоке одинакова, то отношение объемов можно заменить отношением площадей:

$$D = \frac{V_{об}}{V_{ш}} = \frac{F_{об}}{F_{ш}} = \frac{100 - \sum m_j}{\gamma_{об} \cdot K_{\epsilon} \cdot \sum \frac{m_j}{\gamma_j}} \quad (7)$$

где  $\gamma_j$  - насыпные массы легирующих компонентов, г/см<sup>3</sup>,  $V_{об}$ ,  $V_{ш}$ ,  $F_{об}$ ,  $F_{ш}$  - объем, см<sup>3</sup> и площадь оболочки и шихты, см<sup>2</sup>;  $\gamma_{об}$  - плотность оболочки, г/см<sup>3</sup>,  $K_{\epsilon}$  - коэффициент внедрения.

Учитывая характер экспериментальных зависимостей  $K_{\epsilon}$  от грануляции, коэффициент можно определить по формуле:

$$K_{\epsilon} = 1 - \frac{1,2E_1}{E_1 + E_2} + 1,2\left(\frac{E_1}{E_1 + E_2}\right)^2 \quad (8)$$

где  $a$  - средняя грануляция, мм;  $E_1$ ,  $E_2$  - сумма масс компонентов с грануляцией меньше и больше средней грануляции.

Значение средней грануляции  $a$  принято равным 0,16 мм.

Вариант №1

$$K_{\epsilon} = 1 - \frac{1,2 \cdot (29,24 + 2,88)}{29,24 + 2,88 + 1,54} + 1,2\left(\frac{29,24 + 2,88}{29,24 + 2,88 + 1,54}\right)^2 = 0,95$$

$$D = \frac{100 - 33,67}{7,8 \cdot 0,95 \cdot 12,70} = 0,71$$

Вариант №2

$$K_{\epsilon} = 1 - \frac{1,2 \cdot (29,24 + 5,35)}{29,24 + 5,35 + 1,54} + 1,2\left(\frac{29,24 + 5,35}{29,24 + 5,35 + 1,54}\right)^2 = 0,95$$

$$D = \frac{100 - 36,13}{7,8 \cdot 0,95 \cdot 14,70} = 0,59$$

Вариант №3

$$K_{\epsilon} = 1 - \frac{1,2 \cdot 29,24}{29,24 + 3,24 + 1,54} + 1,2\left(\frac{29,24}{29,24 + 3,24 + 1,54}\right)^2 = 0,86$$

$$D = \frac{100 - 34,02}{7,8 \cdot 0,86 \cdot 14,43} = 0,69$$

Диаметр заворачивающей волоки определяем по заданному диаметру готовой проволоки по формуле:

$$d_{\epsilon} = 1,7d_{np} \quad (9)$$

$$d_{\epsilon} = 1,7 \cdot 2 = 3,6 \text{ мм}$$

Ширину ленты целесообразно выбрать по диаметру заворачивающей волоки по формуле:

$$A = \pi d_{\epsilon} \quad (10)$$

$$A = 3,14 \cdot 3,6 = 11,30 \text{ мм, примем } A/l = 12 \text{ мм}$$

Толщина ленты находится из условия обеспечения требуемого отношения площади оболочки к площади шихты по формуле:

$$B = 0,54 \cdot d_{\text{с}} \cdot (1 - \sqrt{1/(1+D)}) \quad (11)$$

Вариант №1

$$B = 0,54 \cdot 3,6 \cdot (1 - \sqrt{1/(1+0,71)}) = 0,46 \text{ мм, примем } B/l = 0,5 \text{ мм}$$

Вариант №2

$$B = 0,54 \cdot 3,6 \cdot (1 - \sqrt{1/(1+0,59)}) = 0,40 \text{ мм, примем } B/l = 0,5 \text{ мм}$$

Вариант №3

$$B = 0,54 \cdot 3,6 \cdot (1 - \sqrt{1/(1+0,69)}) = 0,45 \text{ мм, примем } B/l = 0,5 \text{ мм}$$

Коэффициент заполнения проволоки - отношение массы шихты к массе проволоки - определяется для выбранной ленты при обеспечении заворачивания рассчитанной шихты по формуле:

$$K_{\text{з}} = \frac{1 - D_1 \cdot \frac{\gamma_{\text{об}}}{100} \cdot K_{\text{с}} \left( \sum \frac{m_j}{\gamma_j} - \frac{\sum m_j}{\gamma_{\text{жс}}} \right)}{1 + D_1 \cdot K_{\text{с}} \cdot \frac{\gamma_{\text{об}}}{\gamma_{\text{жс}}}} \cdot 100 \quad (12)$$

$$D_1 = \frac{4 \cdot A_1 \cdot B_1 \cdot K}{\pi(d_{\text{с}} - 2 \cdot B_1 \cdot K)^2} \quad (13)$$

где  $K$  - коэффициент, учитывающей утонение ленты при заворачивании проволоки.

Вариант №1

$$D_1 = \frac{4 \cdot 12 \cdot 0,5 \cdot 0,9}{3,14 \cdot (3,6 - 2 \cdot 0,5 \cdot 0,9)^2} = 0,66$$

$$K_{\text{з}} = \frac{1 - 0,66 \cdot \frac{7,8}{100} \cdot 0,95 \cdot (12,70 - \frac{33,66}{2,80})}{1 + 0,66 \cdot 0,95 \cdot 2,79} \cdot 100 = 35\%$$

Вариант №2

$$D_1 = \frac{4 \cdot 12 \cdot 0,5 \cdot 0,9}{3,14 \cdot (3,6 - 2 \cdot 0,5 \cdot 0,9)^2} = 0,66$$

$$K_{\text{з}} = \frac{1 - 0,66 \cdot \frac{7,8}{100} \cdot 0,95 \cdot (14,70 - \frac{36,13}{2,80})}{1 + 0,66 \cdot 0,95 \cdot 2,79} \cdot 100 = 33\%$$

Вариант №3

$$D_1 = \frac{4 \cdot 12 \cdot 0,5 \cdot 0,9}{3,14 \cdot (3,6 - 2 \cdot 0,5 \cdot 0,9)^2} = 0,66$$

$$K_{\text{з}} = \frac{1 - 0,66 \cdot \frac{7,8}{100} \cdot 0,86 \cdot (14,43 - \frac{34,02}{2,80})}{1 + 0,66 \cdot 0,86 \cdot 2,79} \cdot 100 = 35\%$$

Шихту размалывали в шаровой мельнице ударного действия, просушивали в вакуум-шкафу СНВС-4,5 при температуре 420 К в течении 2 ч, а затем рассеивали на фракции на механическом встряхивателе МС-1. При изготовлении ПП использовали порошки дисперсностью 40-200 мкм.

Подготовленные порошки перемешивали в смесителе в течении 30-40 мин. Насыпной вес определяли в соответствии с ГОСТ 19440-74. Для этого стакан емкостью 25 см<sup>3</sup> заполнялся порошком через воронку с выходным отверстием диаметром 5 мм и при

расстоянии между верхним торцом мерного стакана и нижним торцом выходного отверстия воронки 25 мм. Насыпной вес шихты рассчитывали по формуле:

$$g = m / 25 \quad (14)$$

где  $m$  - масса порошка, находящегося в стаканчике, г.

За величину насыпной плотности принимали среднее значение трех измерений, допускаемое расхождение между которыми не превышало 2 %.

Для изготовления оболочки ПП применяли ленту из низкоуглеродистой стали 08кп холодной прокатки неполированную особо мягкую по ГОСТ 503-71, следующего химического состава: С - 0,05-0,11 %, Мп - 0,25-0,50 %, Si - не более 0,03 %, S и P - не более 0,04 % (ГОСТ 1050-60). Лента имела следующие характеристики: временное сопротивление разрыву - 280-400 МПа, относительное удлинение - не менее 30 %.

Формирование профиля, засыпку его шихтой и волочение проволоки в случае применения ленты проводили на модернизированном стане экспериментального производства. Стальная лента подается в формирующие ролики, после прохождения которых приобретает профиль "лодочки". Готовая шихта из бункера через щелевое отверстие попадает на подвижный транспортер под которым находится сформированная лента. Количество засыпаемой в ПП шихты регулируется скоростью движения транспортера и проволоки. Затем лента с шихтой попадает в закаточные ролики, где окончательно формируется круглое сечение проволоки. Для уплотнения засыпанной в ПП шихты и придания ей заданного диаметра она протягивается через последовательно уменьшающиеся калиброванные фильеры, достигая требуемого диаметра. Затем удаляются остатки шихты и смазки и осуществляется намотка порошковой проволоки в бухты.

Контроль качества полученных таким образом порошковых проволок включал проверку коэффициента их заполнения. Для этого от различных мотков отрезали образцы длиной 120-150 мм. Образцы взвешивали, с погрешностью не более 0,01 г, вскрывали, тщательно очищали оболочку от порошка, затем оболочку взвешивали и для каждого образца определяли коэффициент заполнения по формуле:

$$K_z = (M - M_{об}) / M \quad (15)$$

где  $M$  - масса образца;  $M_{об}$  - масса оболочки.

Оценка достоверности результатов моделирования произведена посредством измерения количества кислорода в покрытии методом восстановительного плавления в токе инертного газа и в вакууме на приборах RO - 116 и EAN - 220.

Для исследования структуры, механических и эксплуатационных свойств А/НП на пластины 30x20x1,5 мм из низкоуглеродистой стали наносилось АДМ-покрытие толщиной до 0,5 мм из разработанных ПП.

На рабочей поверхности образца А/НП подготавливался микрошлиф в следующей последовательности: а) шлифовка на шлифовальных шкурках с разной зернистостью, полировка на мягком фетре с использованием пасты ГОИ на шлифовально-полировальной установке NERIS 3E881; б) травление раствором азотной кислоты в спирте.

Структуру образцов А/НП на протравленных и высушенных микрошлифах исследовали с применением инвертированного металлографического микроскопа Olimpus gx-71, Рентгеноспектральный анализ (XRD) и растровую электронную микроскопию (SEM) выполняли на растровом электронном микроскопе Philips SEM 535 с помощью приставки Genesis 2000.

Микротвердость образцов А/НП измеряли на ПМТ-3.

Для определения пористости образцов А/НП применяли метод гидростатического взвешивания по ГОСТ 18898. Для взвешивания образцов А/НП использовали прецизионные весы WA-21 Zakfady Meckaniki, погрешность измерения  $\pm 5$  мг.

Для оценки адгезионной прочности соединения сталь - А/НП использовали штифтовой метод.

Жаростойкость образцов А/НП определяли по ГОСТ 9.312, как величину обратную потере массы в результате выдержки в течение 24 часов при температуре 700 °С.

Износостойкость покрытия при трении о закрепленные частицы абразива определяли по методике Хрущева М.М. и Бабичева М.А.

Результаты определения степени окисления покрытий при ДМ СП Р5 и ПП 40Х13И показаны на Рисунке 5, приложение Г. Содержание кислорода в покрытии, напыленном из ПП 40Р5Х13И меньше, чем в покрытии из СП Р5. Меньшая степень окисления покрытий при ДМ ПП обусловлена, помимо различий в системе легирования, меньшей температурой металла на торце электрода [44], что может быть объяснено различной тепло- и электропроводностью шихты и оболочки ПП. Поскольку электропроводность шихты на 1-2 порядка меньше, чем оболочки, активные пятна дуги, являющиеся основным источником тепла при плавлении проволоки, расположены на торце оболочки. Меньшая температура капель расплавленного металла приводит к уменьшению степени их окисления в зоне горения дуги.

ДМ-покрытия имеют ламелярную структуру, ламели разделены тонкими оксидными пленками. Существенных различий в структуре различных типов покрытий не наблюдается (Рисунок 6, приложение Г). Твердый раствор хрома, алюминия и других элементов в железе образует основную фазу покрытий. В структуре покрытий присутствуют в порядке убывания интенсивности дифракционных линий:  $\alpha$ -Fe, бориды железа  $\text{Fe}_3\text{B}$ , смешанные бориды  $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}$ ,  $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$  ( $\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{B}_6$  %.

Микротвердость образцов покрытий находится в пределах 930 - 560  $\text{HV}_{300}$ , плотность покрытий 7,63 - 6,70  $\text{г/см}^3$ , пористость 3-3,5%, адгезия 34-17 МПа.

Удельная потеря массы образцов покрытий в результате выдержки в течение 24 часов при температуре 700 °С составила 2,3 - 0,4  $\text{г/(м}^2\cdot\text{ч)}$ . Увеличение жаростойкости покрытий обусловлено легированием кремнием и титаном (Рисунок 7, приложение Г).

После выдержки в течение 24 часов при температуре 700 °С на поверхности покрытий присутствует, преимущественно, оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Также на поверхности покрытий наблюдаются включения оксидов бора и железа  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Рисунок 8, приложение Г).

Потеря массы образцов ДМ-покрытий после выдержки в течение 24 часов при температуре 700 °С существенно ниже аналогичных значений для перлитных сталей и мартенситно-ферритных сталей, широко используемых в котлостроении, таких как 12Х1МФ ГОСТ 20072 и 1Х12В2МФ ГОСТ 5632 (зарубежные аналоги Т11 и Т122 ASME A213). Более того значения удельной потери массы образцов ДМ-покрытий сопоставимы с таковыми для аустенитных сталей, таких как 1Х18Н12Т и Х23Н18 ГОСТ 5632 (зарубежные аналоги Tempaloy А-1 и TP 310 ASME SA312) [45, 46] (Таблица 6, приложение В).

Износостойкость определяли для образцов покрытий с размерами 11х11 мм путем совершения возвратно-поступательных движений по шлифовальной бумаге 14А32МН481 (ГОСТ 6456) на основе электрокорунда Рисунок 8, приложение Г. Путь трения образца за одно испытание при скорости движения 0,158 м/с устанавливался равным 24 м. Нормальная удельная нагрузка на образец устанавливалась равной 0,8 МПа, величина поперечного смещения шлифовальной бумаги на один двойной ход образца - равной 0,0012 м.

Показатель износостойкости покрытий определялся по результатам трех параллельных испытаний. В качестве критерия износостойкости использовали показатель относительной износостойкости:

$$\varepsilon = \Delta m_s / \Delta m_0 \quad (16)$$

где  $\Delta m_s$ ,  $\Delta m_0$  - изменение массы эталона и образца в процессе испытаний.

Относительная износостойкость образцов ДМ-покрытий из ПП 40Р5Х13И в 1,46 раза выше, чем у покрытий из ПП-150Х8Т2, разработанных ранее [47] (Таблица 7, приложение В).



## Заключение

1. На основе нейросетевого моделирования процесса окисления капель металла при распылении порошковых (ПП) методом дуговой металлизации (ДМ) выполнено решение прямой задачи - прогноза состава покрытия с учетом выгорания легирующих элементов.

2. Разработана методика решения обратной задачи - определения необходимой системы легирования ПП и технологических параметров процесса ДМ по критерию минимального окисления капель металла при напылении.

3. Оптимизация на основе нейросетевой модели по критерию минимального окисления капель металла при напылении позволила разработать систему легирования ПП марок P5X10C3И, P5X10Ю3И, 40P5X13И, определить ток, напряжение дуги, давление пропана, дистанцию напыления, при ДМ, необходимые для получения качественных покрытий.

4. Разработана методика расчета шихты, технология изготовления ПП марок P5X10C3И, P5X10Ю3И, 40P5X13И для ДМ аморфных покрытий.

5. Исследована структура, механических и эксплуатационных свойства А/НП. В структуре покрытий присутствуют в порядке убывания интенсивности дифракционных линий:  $\alpha$ -Fe, бориды железа  $\text{Fe}_3\text{B}$ , смешанные бориды  $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}$ ,  $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$   $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{B}_6$ %. Микротвердость образцов покрытий находится в пределах 930 - 560  $\text{HV}_{300}$ , плотность покрытий 7,63 - 6,70  $\text{г/см}^3$ , пористость 3-3,5%, адгезия 34-17 МПа.

Потеря массы образцов ДМ-покрытий после выдержки в течение 24 часов при температуре 700 °С существенно ниже аналогичных значений для перлитных сталей и мартенситно-ферритных сталей, широко используемых в котлостроении, таких как 12X1МФ ГОСТ 20072 и 1X12B2МФ ГОСТ 5632 (зарубежные аналоги T11 и T122 ASME A213). Более того значения удельной потери массы образцов ДМ-покрытий сопоставимы с таковыми для аустенитных сталей, таких как 1X18H12Т и X23H18 ГОСТ 5632 (зарубежные аналоги Tempaloy A-1 и TP 310 ASME SA312). Относительная износостойкость образцов ДМ-покрытий из ПП 40P5X13И в 1,46 раза выше, чем у покрытий из ПП-150X8Т2, разработанных ранее.

## Список использованных источников

1. Неуймин В.М. Состояние энергетического оборудования. Новое в российской электроэнергетике. - 2003. - № 9. С. 5-15;
2. Делягин Г.Н. Теплогенерирующие установки. - М.: Стройиздат, 1986 - 559 с.;
3. Акользин П.А. Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования. - М.: Энергоиздат, 1982 - 304 с.;
4. Йовчев, М. Коррозия теплоэнергетического и ядерноэнергетического оборудования. - М.: Энергоатомиздат, 1988. - 223 с.;
5. Кушнарченко В.М., Кандыба Н.Е., Степанов Е.П., Владов Ю.Р., Чирков Ю.А. Анализ повреждаемости парогенерирующего оборудования ТЭС. Вестник ОГУ. - 2003 - №6. - С. 177 -182.;
6. Баранов П.А. Предупреждение аварий паровых котлов. - М.: Энергоатомиздат, 1991 - 272 с.;
7. Отс А.А. Коррозия и износ поверхностей нагрева котлов. - М.: Энергоатомиздат, 1987 - 272 с.;
8. Базовые цены на работы по ремонту энергетического оборудования, адекватные условиям функционирования конкурентного рынка услуг по ремонту и техперевооружению. ОАО РАО «ЕЭС России», 2008;
9. Бобров Г. В., Ильин А. А. Нанесение неорганических покрытий. Теория, технология, оборудование. - М.: 2005.
10. Кудинов В. В. Плазменные покрытия. - М.: Наука, 1977. - 184 с.
11. Rohan P., Bouaricha S., Legoux J.-G., Moreau C., Denoirjean A., Vardelle A. and Niniven, C. Le. Deposition and crystallization of thermally sprayed amorphous metallic coatings. International Thermal Spray Conference Exposition ITSC 2005: book of abstract. 2005. P. 523-529.
12. Rohan P., Bouaricha S., Legoux J.-G., Moreau C., Ctibor P., Nourouzi S., Vardelle A. Deposition of amorphous metallic coatings by thermal spraying. International Thermal Spray Conference Exposition ITSC 2004: book of abstract. 2004. P. 382-389.
13. Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Маликов Л. В., Турбин П. В. Наноматериалы, нанопокртия, нанотехнологии: Учебное пособие - Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2009. - 209 с.
14. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К.Аморфные металлы. - М.: Металлургия, 1987. - 328 с.
15. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. - 416 с.
16. Otsubo F., Era H., Kishitake K., Matsumoto H. High Corrosion Resistant Iron-Based Amorphous Coatings Obtained by Thermal Spraying. International Thermal Spray Conference Exposition ITSC 1998: book of abstract. 1998. P. 659-664.
17. Farmer J. Iron-Based Amorphous Metals: The High Performance Corrosion Resistant Materials (HPCRM) Program. Materials Science & Technology 2007 Conference and Exhibition: book of abstract. 2007. P. 2464-2495.
18. Farmer J., Day S., Lian T., Saw C-K., Hailey P., Payer J., Aprigliano L., Beardsley B., Branagan D. Long-Term Corrosion Testing of Thermal Spray Coatings of Amorphous Metals. Materials Science & Technology 2007 Conference and Exhibition: book of abstract. 2007. P. 2402-2413.
19. Jiangbo Cheng, Xiubing Liang, Binshi Xu, Yixiong Wu. Microstructure and Wear Behavior of FeBSiNbCr Metallic Glass Coatings. Journal of Material Science Technology, Volume 25 (5), 2009. p. 687-690.
20. Branagan D.J., Marshall M.C., Meacham B.E., Aprigliano L.F., Bayles R., Lemieux E.J., Newbauer T., Martin F.J., Farmer J.C., Haslam J.J., Day S.D. Wear and Corrosion

Resistant Amorphous/Nanostructured Steel Coatings For Replacement of Electrolytic Hard Chromium. International Thermal Spray Conference Exposition ITSC 2006: book of abstract. 2006. P. 733-738.

21. Branagan D. J., Swank W. D., Haggard D. C., Fincke J. R. Wear-resistant amorphous and nanocomposite steel coatings. Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 32, Issue 10, October 2001. P. 2615-2621.

22. Georgieva P., Thorpe R., Yanski A., Seal S. A Novel Nano-Composite Wire Material: The Low Cost and Enhanced Properties Coating Design. International Thermal Spray Conference Exposition ITSC 2006: book of abstract. 2006. P. 745-750.

23. Bobzin K., Schläfer T., Zhao L., Kutschmann P. Development of Iron Based Wire Feedstocks and Their Processing by Electric Arc Spraying. International Thermal Spray Conference Exposition ITSC 2009: book of abstract. 2009. P. 844-848.

25. Seong B.G., Hwang S.Y. A Study on Thermal Spray Coatings of Recuperators. International Thermal Spray Conference Exposition ITSC 1996: book of abstract. 1996. P. 49-54.

26. Wang B. Elevated Temperature Erosion Resistance of Several Experimental Amorphous Thermal Spray Coatings. International Thermal Spray Conference Exposition ITSC 1998: book of abstract. 2009. P. 151-155.

27. Коробов Ю.С., Невежин С.В. Защита энергетического оборудования активированной дуговой металлизацией. Сварка: наука, практика, образование: сборник докладов научно-технической конференции в рамках 9 Международной специализированной выставки "Сварка. Диагностика и контроль". Екатеринбург: ЗАО "Уральские выставки", 2009. С. 43-44.

28. Коробов Ю.С. Эффективность применения активированной дуговой металлизации для нанесения защитных покрытий. Сварочное производство. - 2005. - № 2. - С. 47-50.

29. Simon H. Neural Networks - A Comprehensive Foundation - 2nd Ed., Pearson Education, Inc., USA, 2005. - 823 P.

30. Коробов Ю.С., Бороненков В.Н. Расчет параметров движения, нагрева и окисления частиц при электродуговой металлизации. - Сварочное производство, 1998, № 3, С 9-13;

31. Коробов Ю.С. Бороненков В.Н. Кинетика взаимодействия напыляемого материала с кислородом при электродуговой металлизации. - Сварочное производство, 2003, № 7, С. 30-36;

32. Коробов Ю.С. Оценка сил, действующих на распыляемый материал при электрометаллизации. - Автоматическая сварка. 2004, № 7, С. 23-27;

33. Бороненков В.Н., Коробов Ю.С. Основы дуговой металлизации. Физико-химические закономерности: [монография]. - Екатеринбург: изд-во Урал. ун-та: Университетское изд-во, 2012.- 268 с.

34. Sofiane Guessasma, Florin-Iuliu Trifa, Ghislain Montavon, Christian Coddet. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13% weight TiO<sub>2</sub> deposit profiles as a function of the atmospheric plasma spraying parameters. Materials and Design 25 (2004) 307-315.

35. Sofiane Guessasma, Florin-Iuliu Trifa, Ghislain Montavon, Christian Coddet. Artificial intelligence implementation in the APS process diagnostic. Materials Science and Engineering B 110 (2004) 285-295.

36. T.A. Choudhury, N. Hosseinzadeh, C.C. Berndt. Artificial Neural Network application for predicting in-flight particle characteristics of an atmospheric plasma spray process. Surface & Coatings Technology 205 (2011) 4886-4895.

37. Abdoul-Fatah Kanta, Ghislain Montavon, Marie-Pierre Planche, Christian Coddet. Artificial neural networks implementation in plasma spray process: Prediction of power parameters and in-flight particle characteristics vs. desired coating structural attributes. Surface & Coatings Technology 203 (2009) 3361-3369.

38. Sofiane Guessasma, Ghislain Montavon, Patrick Gougeon, Christian Coddet. Designing expert system using neural computation in view of the control of plasma spray processes. *Materials and Design* 24 (2003) 497-502.
39. Chao Zhang, Abdoul-Fatah Kanta, Cheng-Xin Li, Chang-Jiu Li, Marie-Pierre Planche, Hanlin Liao, Christain Coddet. Effect of in-flight particle characteristics on the coating properties of atmospheric plasma-sprayed 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> electrolyte coating studying by artificial neural networks. *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 463-469.
40. Боровиков В.П. Нейронные сети. *Statistica Neural Networks. Методология и технологии современного анализа данных* // 2-е изд. перераб. и доп. - М.: Горячая линия - Телеком, 2008. - 392 с.
41. Табатчиков А.С., Кулишенко Б.А. Расчет на ЭВМ состава защитно-легирующих покрытий электродов и шихты порошковой проволоки// Методические указания к практическим занятиям по расчету сварочных материалов: Свердловск: МИПК при УПИ им. С.М. Кирова, 1990. 31 с.
42. Ерохин А. А. Основы сварки плавлением. М.: Машиностроение, 1973. 448 с.
43. Кулишенко Б.А., Боровинская Н.П., Кочегова Г.Н. Расчет защитно-легирующих покрытий сварочных и наплавочных электродов// Сварочное производство. 1977. №1. С. 32-33.
44. Korobov Yu., Nevezhin S., Filippov M., Belozertsev A., Shymiakov V. Metastable austenite type Core Wire for Arc Spraying - modeling of heat transfer in end face and coating structure analysis. *Thermal Spray 2010. ASM International*, 2010, pp. 84-89.
45. Никитин В.И. Расчёт жаростойкости металлов. - М.: Металлургия, 1976. - 207с.
46. Viswanathan R., Sarver J., and Tanzosh J.M. Boiler Materials for Ultra-Supercritical Coal Power Plants - Steamside Oxidation. *Journal of Materials Engineering and Performance*, Volume 15(3) June 2006, p. 255-274.
47. Коробов Ю.С., Филиппов М.А., Шумяков В.И., Легчило В.В., Карабаналов М.С. Небезин С.В. Фазовый состав и абразивная износостойкость напыленных покрытий системы Fe-Cr-C-Ti с метастабильным аустенитом. Проблемы машиноведения: трибология - машиностроению: труды всероссийской научно-технической конференции с участием иностранных специалистов. М.: Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, 2012. С. 199-203.

## Приложения

### ПРИЛОЖЕНИЕ А (СПРАВОЧНОЕ)

#### Описательные статистики работы нейронных сетей

Среднее данных. Среднее значение целевой выходной переменной.

$$Data\ Mean\ r = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i\ Predicted$$

Ст.откл. данных. Стандартное отклонение целевой выходной переменной.

$$Data\ Standart\ Deviation\ r = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (r_i\ Predicted - Data\ Mean\ r)^2}$$

Среднее ошибки. Среднее ошибки (разность между целевым и фактическим значением) выходной переменной.

$$Error\ Mean\ r = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (r_i\ Observed - r_i\ Predicted)$$

Ст.откл. ошибки. Стандартное отклонение ошибки для выходной переменной.

$$Error\ Standart\ Deviation\ r = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (r_i\ Predicted - Error\ Mean)^2}$$

Среднее абсолютной ошибки. Абсолютная средняя ошибка (абсолютное значение разности между целевым и фактическим значением) выходной переменной.

$$Mean\ Absolut\ Error\ r = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |r_i\ Observed - r_i\ Predicted|$$

Отношение ст.откл. Отношение стандартного отклонения ошибки к стандартному отклонению данных.

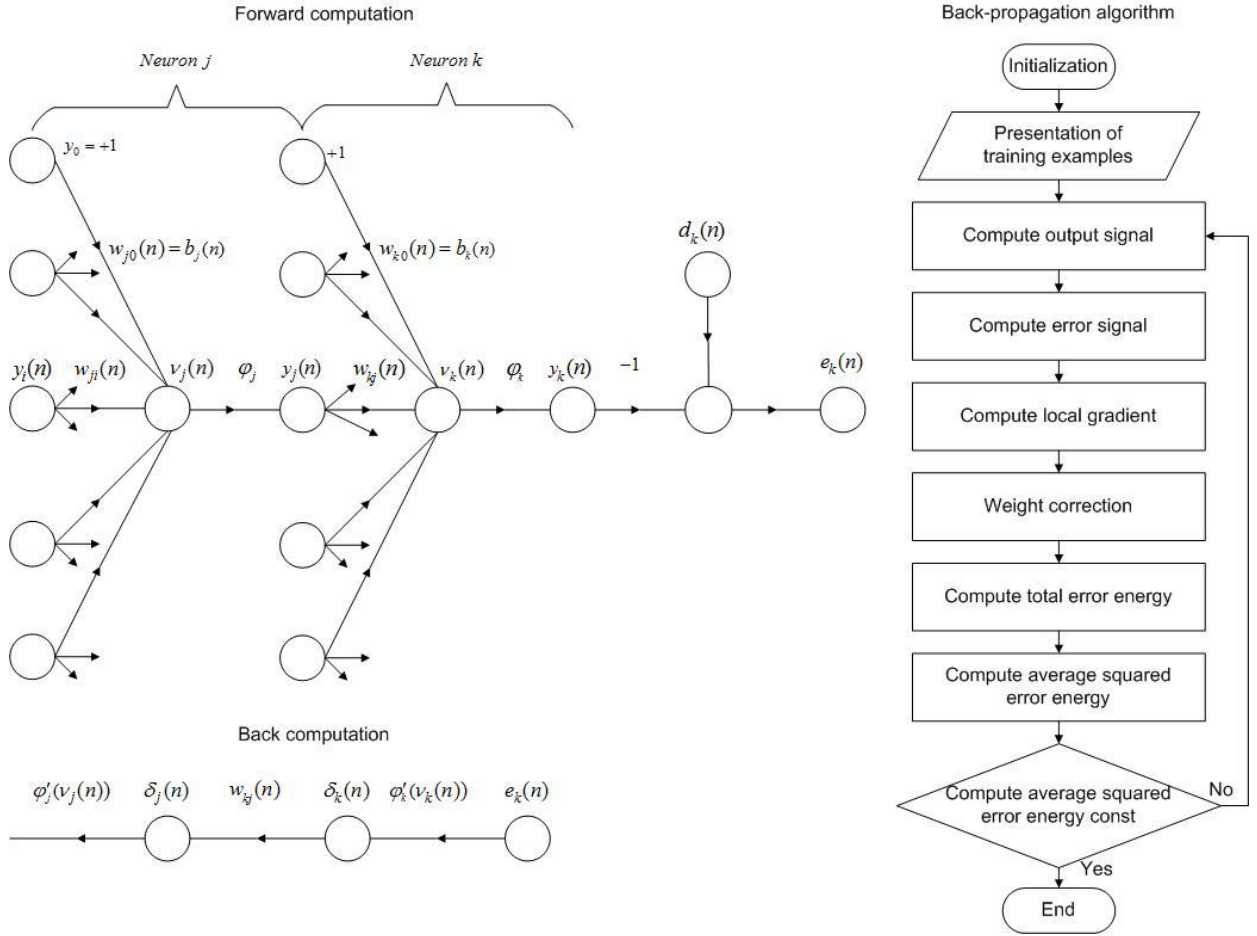
$$Standart\ Deviation\ Ratio = Error\ Standart\ Deviation / Data\ Standart\ Deviation$$

Корреляция. Стандартный коэффициент корреляции Пирсона между предсказанными и наблюдаемыми выходными значениями.

$$\frac{n \sum_{i=1}^n (r_i\ Predicted \cdot r_i\ Observed) - (\sum_{i=1}^n r_i\ Predicted \cdot \sum_{i=1}^n r_i\ Observed)}{\sqrt{[n \sum_{i=1}^n r_i\ Predicted^2 - (\sum_{i=1}^n r_i\ Predicted)^2] \cdot [n \sum_{i=1}^n r_i\ Observed^2 - (\sum_{i=1}^n r_i\ Observed)^2]}}$$

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б (СПРАВОЧНОЕ)

### Алгоритмы обучения нейронных сетей



Алгоритм обучения нейронной сети (Neural network) методом обратного распространения (Back Propagation Algorithm):  $j$  - нейрон скрытого слоя (Neuron of hidden layer),  $k$  - нейрон выходного слоя (Neuron of output layer),  $y_i(n)$  - входной сигнал (Input signal),  $y_0 = +1$  - фиксированный входной сигнал (Fixed input signal),  $\omega_{ji}(n)$ ,  $\omega_{kj}(n)$  - вес (Weight),  $\omega_{j0}(n) = b_j(n)$ ,  $\omega_{k0}(n) = b_k(n)$  - порог (Threshold),  $v_j(n)$ ,  $v_k(n)$  - суммарный сигнал (Summary signal),  $\varphi_j$ ,  $\varphi_k$  - функция активации (Activation function),  $y_j(n) = \varphi_j(v_j(n))$ ,  $y_k(n) = \varphi_k(v_k(n))$  - выходной сигнал (Output signal),  $d_k(n)$  - цель (Target),  $e_k(n)$  - ошибка (Error),  $\delta_k(n) = e_k(n)\varphi'_k(v_k(n))$ ,  $\delta_j(n) = \varphi'_j(v_j(n))\sum_k \delta_k(n)\omega_{kj}(n)$  - локальный градиент (Local gradient),  $\Delta\omega_{kj}(n) = \eta\delta_k(n)y_j(n)$ ,  $\Delta\omega_{ji}(n) = \eta\delta_j(n)y_i(n)$  - корректировка веса (Weight correction) для соответствующего нейрона,  $E(n) = \frac{1}{2} \sum_{k \in C} e_k^2(n)$  - общая энергия ошибки (Total error energy),  $E_{av}(n) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N E(n)$  - средняя энергия ошибки (Average squared error energy).

# ПРИЛОЖЕНИЕ В (СПРАВОЧНОЕ)

## Таблицы

Таблица 1 - План эксперимента

Входные параметры		Min	Max
Ток дуги $I$ , А		180	260
Напряжение дуги $U$ , В		28	40
Давление пропана $P_{C3H8}$ , МПа*		0	0,4
Дистанция напыления $S$ , мм		75	125
Содержание легирующих элементов в проволоке, масс. %**	Cr	10	13
	Si	0	3
	Al	0	3
Выходные параметры		Min	Max
Диаметр частиц $d_p$ , мкм***		10	237,5
Скорость частиц $W_p$ , м/с		6,8	280
Температура частиц $T_p$ , К		528	2900
Скорость газа $W_g$ , м/с		24	1127
Температура газа $T_g$ , К		300	2673
Парциальное давление кислорода, $P_{O2}$ , МПа		0,0035	0,021
Степень окисления частиц фракции $r_i$ , %****		1,8	8,4
Общая степень окисления $R$ , %****		1,9	7,0
Содержание легирующих элементов в покрытии, масс. %	B	4,8	3,1
	Cr	12,4	7,5
	Si	2,6	2,3
	Al	2,6	1,9

\* Минимальное значение соответствует ДМ, Максимальное - АДМ

\*\* Содержание бора в проволоках составляло 5 масс. % и не варьировалось, кроме того в проволоках содержался иттрий до 1 масс. %

\*\*\* Согласно результатам гранулометрического анализа

\*\*\*\* Степень окисления частиц в данной фракции  $r_i$ :

$$r_i = (m_o \cdot 100) / (m_{Me} + m_{ui})^{-1}$$

Общая степень окисления  $R$  суммируется согласно распределению капель по массовой доле:

$$R = \left( \sum (r_i \cdot dm_i) \right) \cdot 100$$

Таблица 2 - Характеристики нейронных сетей

№1	Train Performance	Select Performance	Test Performance	Train Error	Select Error	Test Error
МП 8:8-13-12-6:6	0,999593	1,000498	1,001183	0,130802	0,132888	0,130643

№2	Train Performance	Select Performance	Test Performance	Train Error	Select Error	Test Error
МП 6:6-12-9-6:6	0,344163	0,361499	0,350926	0,212849	0,210546	0,213383

Таблица 3 - Описательные статистики работы нейронных сетей

Статистика / переменная	Wp, м/с	Tr, К	Wg, м/с	Tg, К	P <sub>O2</sub> , МПа
Среднее данных	96,55502	2003,141	567,2866	1437,631	0,016142
Ст.откл. данных	82,95077	375,751	389,8186	587,905	0,007264
Среднее ошибки	0,33307	2,912	0,5845	1,233	0,000033
Ст.откл. ошибки	21,83387	171,995	74,4520	80,447	0,002024
Среднее абсолютной ошибки	14,00816	99,126	47,5689	59,814	0,001013
Отношение ст.откл.	0,26321	0,458	0,1910	0,137	0,278612
Корреляция	0,96476	0,889	0,9817	0,991	0,960405

Статистика / переменная	r, %	R, %	В в покрытии, масс. %	Cr в покрытии, масс. %	Si в покрытии, масс. %	Al в покрытии, масс. %
Среднее данных	2,483624	1,152096	4,164485	7,223211	0,560937	0,615243
Ст.откл. данных	1,624239	1,193256	0,573072	4,512221	0,991162	1,073954
Среднее ошибки	0,005672	0,002207	0,004497	0,010817	0,025421	0,003207
Ст.откл. ошибки	0,568998	0,372297	0,351941	2,305368	0,941992	1,022041
Среднее абсолютной ошибки	0,455648	0,259321	0,277907	1,750681	0,787630	0,843691
Отношение ст.откл.	0,350317	0,312001	0,614130	0,510916	0,950391	0,951662
Корреляция	0,936700	0,950099	0,789565	0,859676	0,311369	0,307150



Таблица 4 - Результаты оптимизации

Входные параметры			
Ток дуги I, А			184,00
Напряжение дуги U, В			28,05
Давление пропана P <sub>C3H8</sub> , МПа			0,40
Дистанция напыления S, мм			75,00
Тип проволоки			Порошковая
Содержание легирующих элементов в проволоке, масс. %	B		5*
	Cr		13,31
	Si		0,00
	Al		0,00
	Y		1*
Выходные параметры			
Степень окисления частиц $r_i$ , %			2,00
Общая степень окисления R, %			1,91
Содержание легирующих элементов в покрытии, масс. %	B		4,75
	Cr		12,36
	Si		0,00
	Al		0,00
	Y		0,60

Таблица 5 - Коэффициенты перехода легирующих элементов в металл при дуговых процессах

Легирующий элемент	B	Cr	Si	Al	Y
Коэффициент перехода $K_i^{пер}$	0,8-0,9	0,8 - 0,9	0,4 - 0,7	0,6 - 0,8	0,2 - 0,5

Таблица 6 - Жаростойкость различных марок котельных сталей

Марка стали	Зарубежный аналог	Класс стали	Удельная потеря массы сталей после выдержки при температуре 700 °С на воздухе, г/(м <sup>2</sup> ·ч)
12X1МФ ГОСТ 20072	T11 ASME A213	Перлитная сталь	80
1X12B2МФ ГОСТ 5632	T122 ASME A213		10
1X18H12Т ГОСТ 5632	Tempaloy A-1 ASME SA312	Аустенитная сталь	0,4
X23H18 ГОСТ 5632	TP 310 ASME SA312		0,1

Тип покрытия	Потери массы, ΔМ, г	Относительная износостойкость, ε	Примерный состав
ПП-150Х8Т2	0,3669	1,0	150Х8Т2
ПП-40РХ13И	0,2521	1,46	

# ПРИЛОЖЕНИЕ Г (СПРАВОЧНОЕ)

## Рисунки

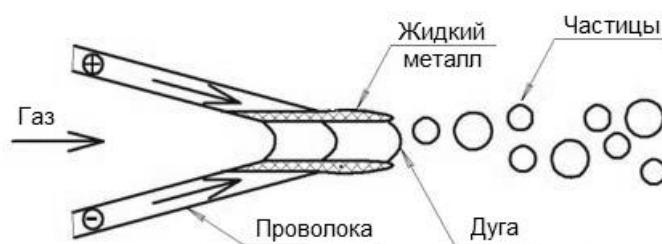


Рисунок 1 - Схема процесса ДМ

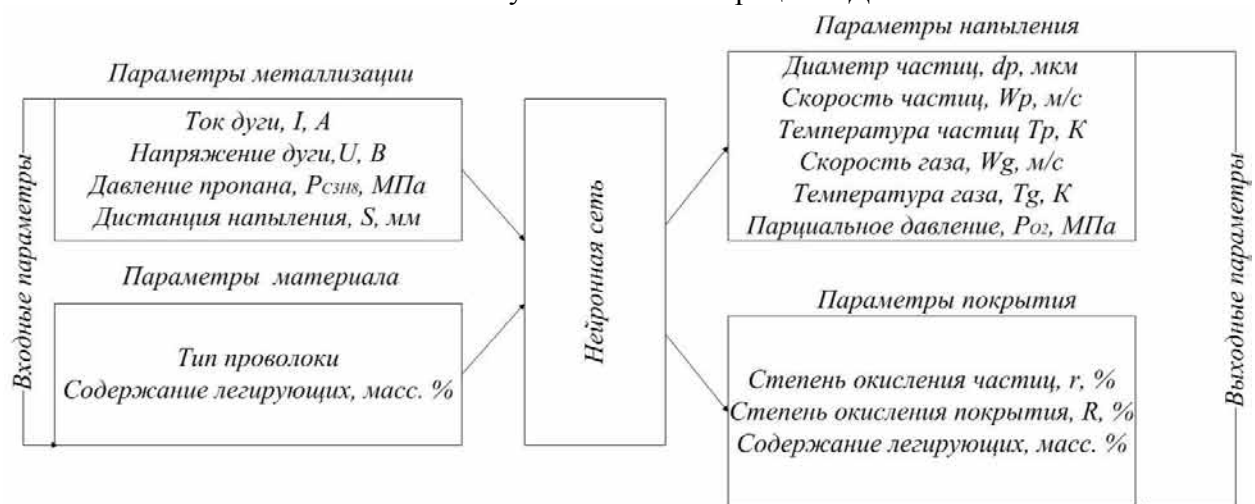


Рисунок 2 - Структурная схема модели

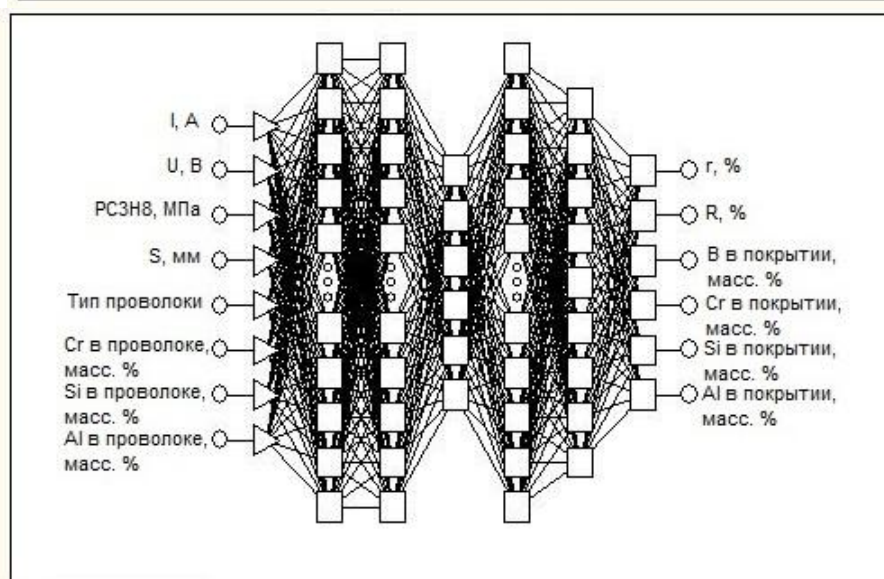
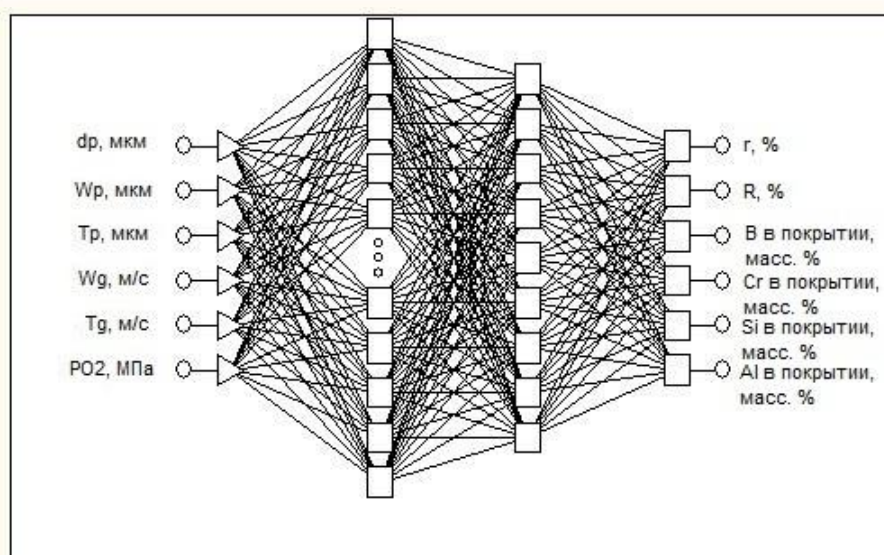
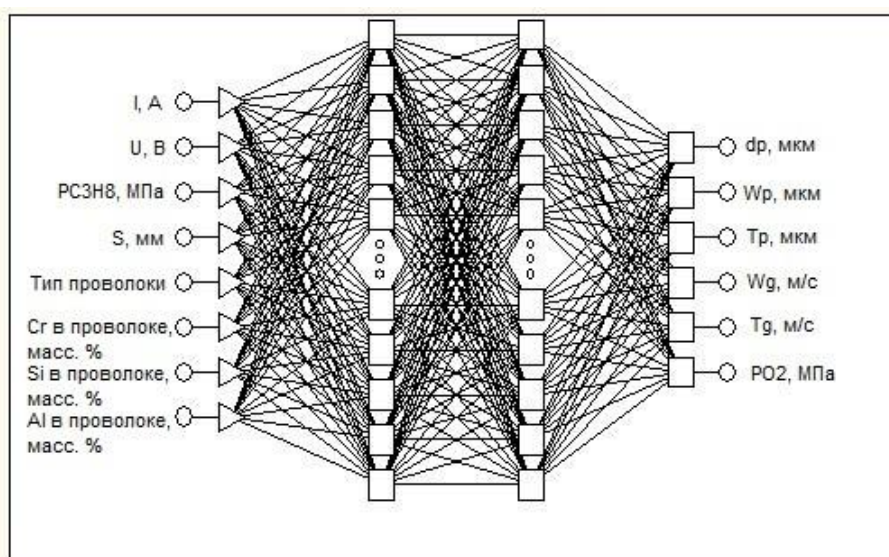


Рисунок 3 - Иллюстрации нейронных сетей

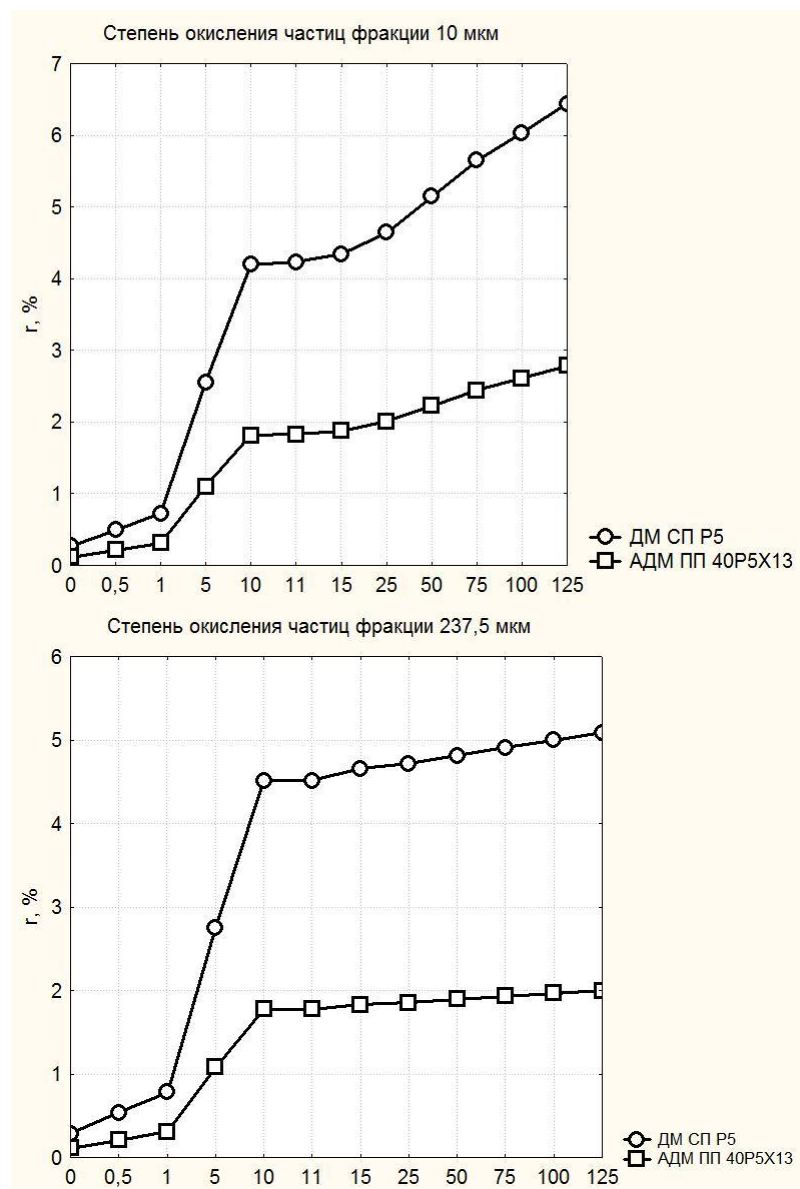


Рисунок 4 - Степень окисления частиц крайних фракций при ДМ и АДМ

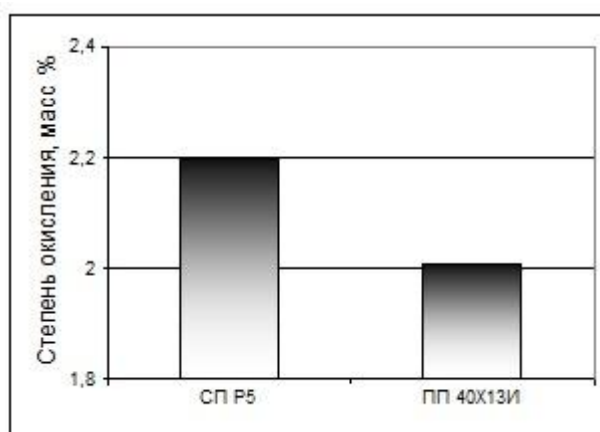
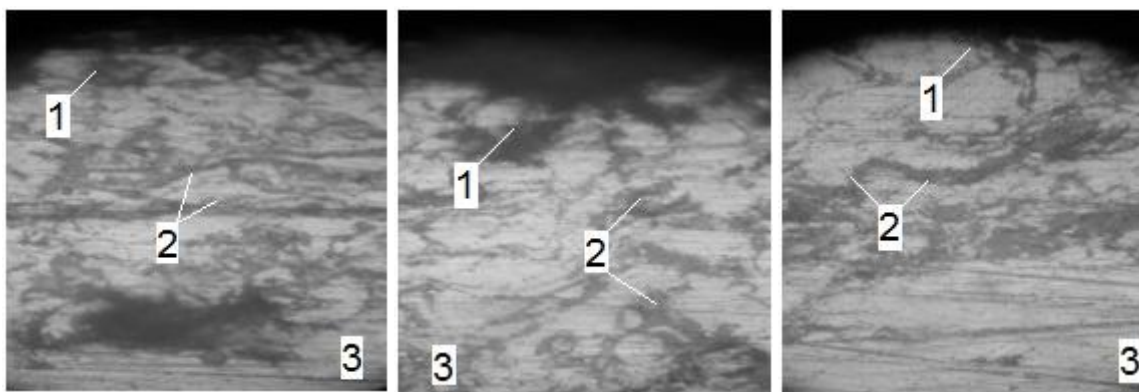


Рисунок 5 - Суммарная степень окисления покрытий для СП P5 и ПП 40X13И при ДМ



ПП Р5Х10С3И

ПП Р5Х10Ю3И

ПП 40Х13И

Рисунок 6 - Микроструктура поперечного сечения покрытий для ПП Р5Х10С3И, Р5Х10Ю3И и 40Х13И соответственно (1) оксидные пленки (2) покрытие (3) сталь, х 100

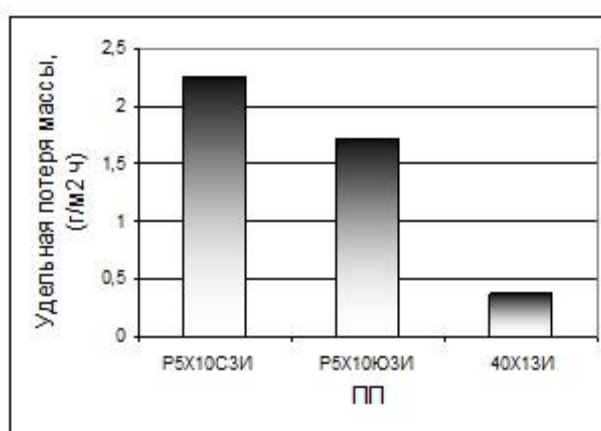
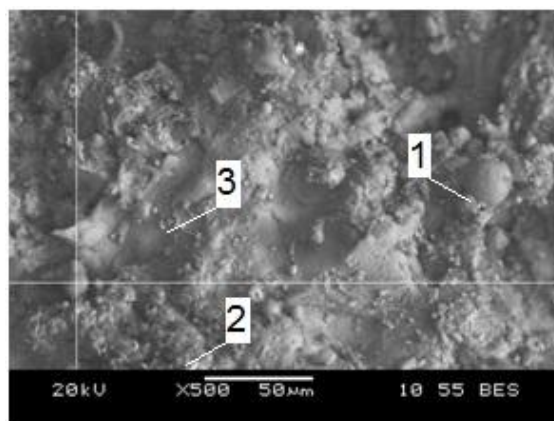
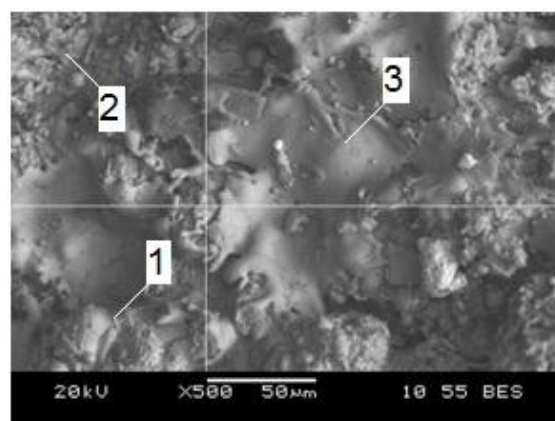


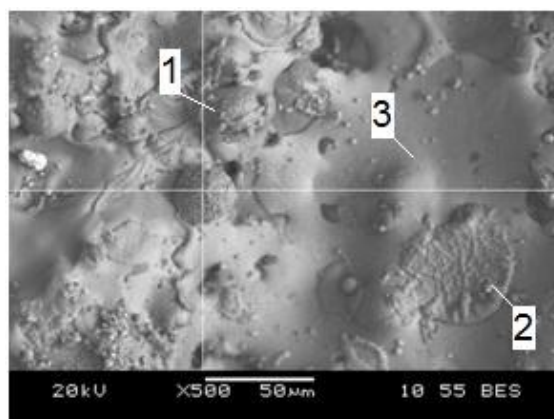
Рисунок 7 - Удельная потеря массы образцов жаростойких покрытий после выдержки в течение 24 часов при температуре 700 °С для ПП Р5Х10С3И, Р5Х10Ю3И и 40Х13И соответственно



ПП Р5Х10С3И



ПП Р5Х10Ю3И



ПП 40Х13И

Рисунок 8 - Микроструктура поверхности покрытий после выдержки в течение 24 часов при температуре 700 °С для ПП Р5Х10С3И, Р5Х10Ю3И и 40Х13И соответственно (1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (2)  $\text{B}_2\text{O}_3$ , (3)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

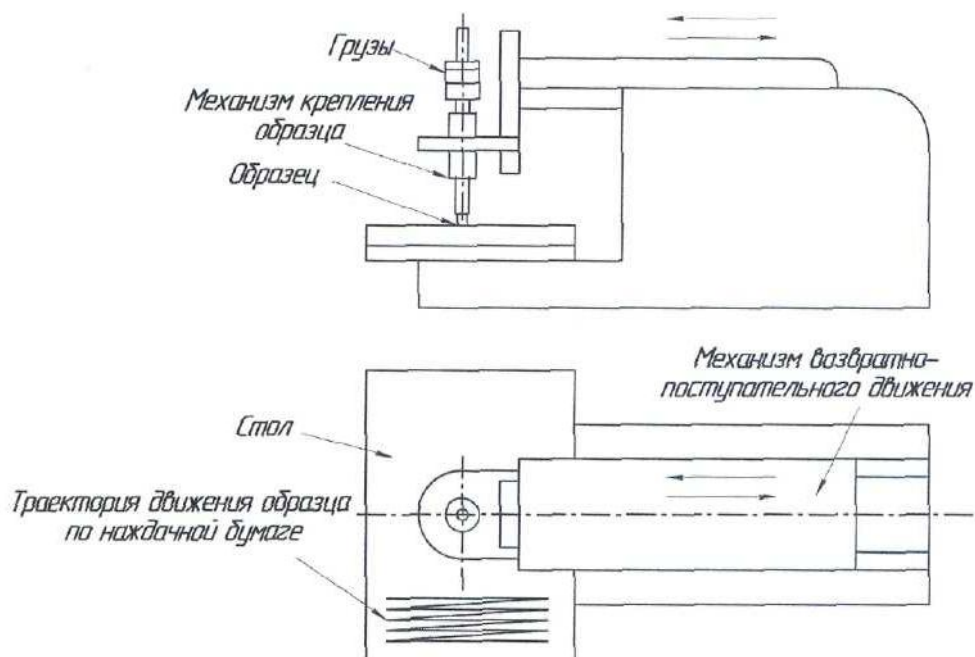


Рисунок 9 - Схема испытаний износостойкости защитного покрытия при трении о закрепленные частицы абразива